

AM

MENU

SEARCH

INDEX

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 06275270

(43)Date of publication of application:
30. 09. 1994

(51) Int. Cl.

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40(21)Application number:
05083874

(71)Applicant: A T BATTERY:KK

(22)Date of filing: 19. 03. 1993 (72)Inventor: KURIBAYASHI ISAO
YOKOYAMA MIYOSHI

(54) HIGH-CAPACITY NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To increase the capacity holding rate in the charge/discharge cycle by coating a carbon material having a specific crystal structure with a phenol resin, carbonizing it, and using it as a negative electrode.

CONSTITUTION: A nonaqueous secondary battery is provided with a positive electrode and a negative electrode using a lithium composite metal oxide and a carbon material as active materials respectively, a carbon material having the true density ρ (g/cm³) of 2.15 or above and the lamination thickness of the carbon net surface L_c (Å) of 69 or above and a phenol resin are stirred, mixed, condensed, hardened, and applied. It is carbonized and used as the negative electrode, the capacity holding rate in the charge/discharge cycle can be increased, and the discharge characteristic having the inclination of the discharge voltage capable of displaying the remainder at the final stage of the discharge near 3.0V can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's
decision of rejection]
[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]
[Date of final disposal for
application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998 Japanese Patent Office

MENU

SEARCH

INDEX

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-275270

(43)公開日 平成6年(1994)9月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58			
	4/02	D		
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-83874

(22)出願日 平成5年(1993)3月19日

(71)出願人 593052763

株式会社エイ・ティーバッテリー
東京都千代田区内幸町一丁目1番1号

(72)発明者 栗林 功

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社エイ・ティーバッテリー内

(72)発明者 横山 美佳

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社エイ・ティーバッテリー内

(74)代理人 弁理士 清水 猛 (外2名)

(54)【発明の名称】 高容量非水系二次電池

(57)【要約】

【構成】 ① 真密度 ρ (g/cm^3) = 2.15以上、炭素網面の積層厚み L_c (\AA) = 69以上の炭素質に、フェノール樹脂を攪拌混合下に縮合・硬化し、被覆した後に炭素化した複合炭素質を負極として用いた高容量非水系二次電池。

② 真密度 ρ (g/cm^3) = 2.18以上、炭素網面の積層厚み L_c (\AA) = 73以上、炭素網面の面間隔 d_{002} (nm) が0.337未満の炭素質に、フェノール樹脂を攪拌混合下に縮合・硬化し、被覆した後に炭素化した複合炭素質を負極として用いたこと。

【効果】 充放電サイクルによる容量保持率が高く、かつ放電末期(3.0V付近)に残量表示が可能な放電電圧の傾斜を有すること。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム複合金属酸化物を活物質とする正極と炭素質材料を活物質とする負極とを備えた非水系二次電池において、真密度 ρ (g/cm^3) の値が2.15以上、かつ炭素網面の積層厚み L_c (\AA) が69以上の炭素質に、フェノール樹脂を攪拌混合下に縮合・硬化し、被覆した後に炭素化した複合炭素質であることを特徴とする、高容量非水系二次電池。

【請求項2】 リチウム複合金属酸化物を活物質とする正極と炭素質材料を活物質とする負極とを備えた非水系二次電池において、真密度 ρ (g/cm^3) の値が2.18以上、炭素網面の積層厚み L_c (\AA) が73以上かつ炭素網面の面間隔 d_{002} が0.337 nm未満の炭素質に、フェノール樹脂を攪拌混合下に縮合・硬化し、被覆した後に炭素化した複合炭素質であることを特徴とする、高容量非水系二次電池。

【請求項3】 請求項1または2記載の炭素質(A) 90~10重量部と真密度 ρ (g/cm^3) の値が1.80< ρ <2.18かつ炭素網面の積層厚み L_c (\AA) が15< L_c かつ120 ρ -227< L_c <120 ρ -189の条件を満たし、BET比表面積 A (m^2/g) が0.1< A <100の範囲にある炭素質(B) 10~90重量部を活物質とする負極からなることを特徴とする、請求項1又は2記載の高容量非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水系二次電池に関する。更に詳しくは、本発明は、高容量非水系二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 二次電池としては、従来、鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池等があるが、近年、移動体通信機、ラップトップ型パソコン、ノートブック型パソコン、パームトップ型パソコン、一体型ビデオカメラ、ポータブルCDプレーヤー、MDプレーヤー、DCCプレーヤー、ポータブルワープロ、ヘッドフォンステレオ、コードレス電話、セルラー電話等の電子機器の小型化、軽量化を図る上で、これらの電子機器の電源としての二次電池の高容量化が要望されている。

【0003】 リチウムイオンをドーブ・脱ドーブできる炭素質材料を用いた非水系二次電池(例えば、特公平4-24831号公報等)が、負極にリチウム金属又はその合金を使用したリチウム二次電池に比して、安全性の点で格段に優れており、高エネルギー密度を得られることから注目されている。

【0004】 上記非水系二次電池は、電圧1.2Vの二次電池としてのニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素吸蔵合金電池、電圧2.0Vの鉛蓄電池に比して、軽量かつ高容量である点と平均電圧が3.5~3.6V

と高い点と、放電電圧が傾斜しており、残量表示が可能である利点もある。しかしながら、電子機器の小型化、軽量化が一層進展し、電子機器の駆動電圧が通常の5.5Vから3.3~3.0Vとなりつつあり、単電池当たり、カットオフ電圧3.0Vないし2.7Vまでの放電容量を更に高めることが市場から要求されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、非水系二次電池の放電時のカットオフ電圧3.0V付近までの放電容量を高めることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題について種々検討した結果、負極材として特定の結晶構造を持つ炭素質をフェノール樹脂で被覆・炭素化した複合炭素質を用いることにより、充放電サイクルによる容量保持率が高く、かつ放電末期(3.0V付近)に残量表示が可能な放電電圧の傾斜を有した高容量非水系二次電池を提供することが出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

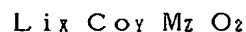
【0007】 すなわち、本発明は：

① リチウム複合金属酸化物を活物質とする正極と炭素質材料を活物質とする負極とを備えた非水系二次電池において、真密度 ρ (g/cm^3) の値が2.15以上、かつ炭素網面の積層厚み L_c (\AA) が69以上の炭素質に、フェノール樹脂を攪拌混合下に縮合・硬化し、被覆した後に炭素化した複合炭素質である高容量非水系二次電池を提供する。さらに、

【0008】 ② リチウム複合金属酸化物を活物質とする正極と炭素質材料を活物質とする負極とを備えた非水系二次電池において、真密度 ρ (g/cm^3) の値が2.18以上、炭素網面の積層厚み L_c (\AA) が73以上かつ炭素網面の面間隔 d_{002} (nm) が0.337 nm未満の炭素質に、フェノール樹脂を攪拌混合下に縮合・硬化し、被覆した後に炭素化した複合炭素質である高容量非水系二次電池をも提供する。また、

③ 前記①又は②記載の炭素質(A) 90~10重量部と真密度 ρ (g/cm^3) の値が1.80< ρ <2.18かつ炭素網面の積層厚み L_c (\AA) が15< L_c かつ120 ρ -227< L_c <120 ρ -189の条件を満たし、BET比表面積 A (m^2/g) が0.1< A <100の範囲にある炭素質(B) 10~90重量部を活物質とする負極からなる点にも特徴を有する。

【0009】 以下、本発明を具体的に説明する。本発明の高容量非水系二次電池の正極の活物質としては、リチウムイオンを脱ドーブしかつドーブし得るもので、リチウムを参照電極(0V)とした電位が3.5V以上のものであればよい。例えば、リチウムコバルト酸化物：



(ただし、MはAl、In、Snの中から選ばれた少なくとも1種の金属を表し、X、Y、Zは各々0<X≤

10

20

30

40

50

1. 1、 $0.5 < Y \leq 1$ 、 $Z \leq 0.1$ の数を表す。
 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ ($0 < X \leq 1$)、
 $\text{Li}_x \text{Co}_y \text{Ni}_z \text{O}_2$ ($0 < X \leq 1$ 、 $Y+Z=1$)
 【0010】リチウムニッケル酸化物、例えば
 $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ ($0 < X \leq 1$)、
 リチウムマンガン酸化物、例えば
 $\text{Li}_x \text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$ ($0 < X \leq 1$)、
 $\text{LiCo}_x \text{Mn}_{2-x} \text{O}_4$ ($0 < X \leq 0.5$)等がある。
 好ましくはリチウムコバルト酸化物、リチウムマンガン酸化物、更に好ましくはリチウムコバルト酸化物である。

【0011】本発明の負極の活物質としては、リチウムイオンをドーブしかつドーブし得る炭素質材料であり、真密度 ρ (g/cm^3)の値が2.15以上、かつ炭素網面の積層厚み L_c (\AA)が69以上である複合炭素質からなる。すなわち、コアとする炭素質に、真密度 ρ (g/cm^3)の値が2.15以上かつ炭素網面の積層厚み L_c (\AA)が69以上の条件(I)を満たし、好ましくは ρ が2.18以上、炭素網面の積層厚み L_c (\AA)が73以上、かつ炭素網面の面間隔 d_{002} (nm)が0.337未満の条件(II)を満たす粒子にフェノール樹脂となる原材料を加えて、攪拌混合下に縮合・脱水・硬化し、フェノール樹脂を被覆した複合粒子とした後に、炭素化してシェルとする炭素質を形成する複合炭素質である。

【0012】本発明に用いる非水系電解質溶液には、電解質としては、例えば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{CH}_3 \text{SO}_3 \text{Li}$ 、 $\text{CF}_3 \text{SO}_3 \text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3 \text{SO}_2)_2 \text{NLi}$ 等のリチウム塩のいずれか1種又は2種以上を混合したものが使用できる。

【0013】また、前記電解溶液の溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリエチルヘキシル、リン酸トリラウリル等のいずれか1種又は2種以上を混合したものが使用できる。

【0014】電解質に、例えば LiClO_4 あるいは LiBF_4 とプロピレンカーボネートを含む混合溶媒を用い、負極の活物質として真密度 ρ (g/cm^3)が2.15以上、かつ炭素網面の積層厚み L_c (\AA)が69以上である炭素質(A)、または真密度 ρ (g/cm^3)が2.18以上かつ炭素網面の積層厚み L_c (\AA)が73以上かつ炭素網面の面間隔 d_{002} (nm)が0.337未満である炭素質(B)のいずれかを前記の正極の活物質と組合せて、電池として充放電を試みても、充放電

は出来るが電流効率が極めて低いか、プロピレンカーボネートが分解しつづけ、充放電が難しく実用にはならない。

【0015】しかるに、本発明において、これらの炭素質(A)又は炭素質(B)にフェノール樹脂を被覆した後炭素化した複合炭素質にすると、電流効率が99%~100%に充放電を5サイクル程度繰り返すと到達する。しかも、炭素質材料としての利用率も高く、極めて実用的になる。

10 【0016】本発明のフェノール樹脂とは、その原材料としてフェノール類とホルムアルデヒド類と必要に応じて添加される触媒のアミン類又は酸類を縮合・脱水して得られる、レゾール型、ノボラック型等原料、中間体の形成には何ら制限はない。配合モル比は特に制限されないが、フェノール類1に対して1~3.5好ましくは1.1~2の範囲である。

20 【0017】フェノール類とは、フェノール及びフェノールの誘導体及びその部分縮合物である。例えばフェノール、クレゾール、レゾルシノール、キシレノール、p-tertブチルフェノール、p-フェニルフェノール、o-フェニルフェノール、p-クミルフェノール、p-ノニルフェノールビスフェノールA、ジヒドロキシジフェニルメタン、クロルフェノール、ブロムフェノール等の一種または二種以上のものを混合して用いてよい。

【0018】ホルムアルデヒド類としては、ホルマリリン、パラホルムアルデヒド、メチラル、その一部にフルフラールやフルフリルアルコールを用いてもよい。また、縮合触媒としてヘキサメチレンテトラミン、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、モノエタールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類、蔞酸、蟻酸等の酸類等を必要に応じて用いてもよい。

【0019】本発明に使用する炭素質(A)は、その製法が限定されるものではないが、例えば、ピッチ系炭素質材料、有機高分子等の熱処理物であり、通常1600℃以上、好ましくは1800~2800℃程度で少なくとも1時間以上保持して熱処理する。炭素質の形状は、鱗片状、粉碎等で得られる不定多角体形状、球形状のいずれか、及び2種以上の混合物であっても良い。

40 【0020】また、本発明で使用する炭素質(B)は、その製法が限定されるものではないが、例えば、ピッチ系炭素質材料、有機高分子等の熱処理物であり、通常2400℃以上、好ましくは2600~3000℃程度で少なくとも1時間以上保持して熱処理する。炭素質の形状は、鱗片状、粉碎等で得られる不定多角体形状、球形状のいずれか、及び2種以上の混合物であっても良い。天然産のグラファイトであってもよい。

50 【0021】いずれかの前記炭素質〔(A)、(B)〕の粉末(鱗片状、不定多角体形状、球形状)の平均粒子径3~20 μm 、好ましくは5~10 μm のものを攪拌

混合可能な反応容器、例えばニーダー等に投入し、フェノール樹脂の原材料又は中間体を加えて、攪拌混合しながら縮合する。

【0022】ここでのいう攪拌混合可能な反応容器とは、縮合・脱水の過程で粘稠な状態からのしもち状に至っても、更に攪拌混合を続行して、粉末状態を達成し得るものであれば良く、特に限定されるものではない。フェノール樹脂は、液体の状態から縮合開始するのがより好ましく、常温から漸次昇温し、150～180℃で縮合・脱水・硬化を完了する。

【0023】前記炭素質〔(A)、(B)〕100重量部に対して硬化完了のフェノール樹脂として7～50重量部、好ましくは20～30重量部である。7重量部未満では、プロピレンカーボネート等の溶媒の場合、充放電の電流効率が低く好ましくない。また50重量部を越えると、粉末状態を維持するのが困難となるとともに、炭素化後の複合炭素質の粒子径が肥大化し過ぎて電極を形成が難しくなり、また負極の利用率も低下し、本発明の目的である高容量化を達成できにくい。

【0024】このようにして縮合・脱水・硬化し、フェノール樹脂を被覆した粉末を必要あれば分級し、更に窒素、アルゴン、ヘリウムガス等の不活性ガス雰囲気下、あるいは、真空中に漸次昇温し、最終的に1200～1500℃までに加熱し、炭素化を完了し、常温まで冷却する。

【0025】フェノール樹脂の炭素質への転換は、重量基準で、フェノール樹脂の40～60%；好ましくは50～55%を炭素質として残存するようにする。または1200～1500℃、好ましくは1300～1400℃に加熱保持するのを2時間以上とする。

【0026】該複合炭素質の粒子は、平均粒子径4～40μm、好ましくは6～20μmとする。4μm未満では電流効率が低下し、40μmを越えると電極の形成が難しくなる。BET法による比表面積（窒素ガスによる単層吸着比表面積）は5～100m²/g、通常は10～70m²/gであり、真密度ρ(g/cm³)は前記炭素質(A)、(B)に依存するが、炭素質(A)からの複合炭素質では2.00～2.18、炭素質(B)からの複合炭素質では、2.05～2.24である。

【0027】本発明の非水系電池を構成するに当たり、活物質粒子をバインダーを用いて集電体に接合し、セパレーターを介して或いは、Liイオン伝導性の固体電解質を介して正、負の電極とする。集電体、バインダー、セパレーター、固体電解質は特に限定されるものではないが、正極の集電体には、アルミニウム、ニッケル、ステンレススチールの金属箔、網状体、金属多孔体等の50μm～1μmの厚みのものが用いられる。負極の集電体には、銅、ニッケル、ステンレススチールの金属箔、網状体、金属多孔体等の50μm～1μmの厚みのものが用いられる。

【0028】集電体と活物質との接合に用いるバインダーとしてはとくに制限されないが、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ポリアクリロニトリル等の有機重合体を用いるのが好ましい。

【0029】本発明に用いるセパレーターとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの微多孔膜の1種の単独膜或いはそれらの1種又は2種以上の貼り合わせ膜を使用できる。また、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、セルロース等の不織布も単独で或いは上記多孔膜と組み合わせて使用できる。

【0030】また、特公平4-24831号公報に開示される炭素質材料、すなわち真密度ρ(g/cm³)の値が1.80以上、かつ炭素網面の積層厚みLc(Å)が15<Lcかつ10<Lc<120ρ-189の条件を満たし、BET法比表面積A(m²/g)が0.1<A<100の範囲にある炭素質材料の粒子を10～90重量部を本発明の複合炭素質の粒子90～10重量部と混合した後、負極を形成することが出来る。

【0031】複合炭素質が90重量部を越えると放電電圧が平坦になりすぎ、残量表示が難しくなる。また10重量部未満では、高容量化のための顕著な添加効果が見られない。好ましくは、本発明の複合炭素質の粒子90～30重量部と前記炭素質10～70重量部である。

【0032】正極、負極をそれぞれ製造するに当たり、①活物質粒子とバインダーを混合し、そのまま圧縮成形する。

②有機溶剤にバインダーと活物質粒子とを分散した後に、塗工乾燥し、更に必要あればプレスする。

③バインダーと活物質粒子とを水に分散した後、塗工、乾燥し、更に必要あればプレスする。それら①～③のいずれの方法でもよい。本発明の非水系電池においては、外装材としては、ステンレススチール等の金属を用いて、その形状は、シート形、円筒形、角形等の任意の形状にできる。

【0033】以下実施例、比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

(測定法)

① 電流効率(%)は、放電電気量/充電電気量 × 100で表わす。

② 利用率は、負極の活物質重量当りの放電電気量を基準としてのC₆Liの負極活物質重量当りの放電電気量、すなわち負極活物質72gを26.80Ahとした時の負極の下記利用率を表わしている。

【0034】

【数1】

$$\frac{\text{負極活物質重量当りの放電電気量 (Ah/g)}}{0.3722 \text{ Ah/g}} \times 1.00$$

で表わされるものを本実施例、本比較例での利用率と定義する。 * 【0035】
【数2】

③ 容量 (Wh/kg) は

$$\frac{\text{放電電気量 (Ah)} \times \text{電池平均電圧 (V)}}{\text{正極の活物質重量 (kg)} + \text{負極の活物質重量 (kg)}}$$

である。

④ 容量保持率は、1回目の放電容量に対する或るサイクルでの放電容量比の百分率である。

⑤ X線回折は「日本学術振興会法」に準じて行い、炭素網面の積層厚み L_c 、炭素網面の面間隔 d_{002} を算出する。

⑥ 真密度は、特公平4-24831号公報に開示されている方法により測定する。

⑦ 比表面積はBET法により測定する。

【0036】(実施例1) 正極は、活物質の $\text{LiCoS}_{0.02}\text{O}_2$ 20
に対して5%の炭素系導電助剤を加えてなるコンパウンドに、フッ素ゴムの2%水溶液を同量加えて分散液とし、これに厚み $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗工し、乾燥し、圧縮プレスする。アルミニウム箔に接合している活物質及びバインダーの塗工量 (g/m^2) は、片面当り264、膜厚 (μm) は片面当り94にする。

【0037】また、負極は、コアとして平均粒子径 $10\mu\text{m}$ 、真密度 ρ (g/cm^3) 2.26、炭素網面の積層厚み L_c (\AA) が1000以上、面間隔 d_{002} (nm) が0.335、比表面積 (m^2/g) が13のコアとする炭素質100重量部にフェノール樹脂30重量部をニーダーにて攪拌混合しながら、約30分で 140°C に到達させ、漸次昇温し、 160°C に至るまで合計3時間で縮合・脱水・硬化を完了する。300メッシュ篩パス品を、窒素ガスの流通下、電気炉にて漸次昇温し、6時間かけて 1300°C とし、更に3時間 $1300\sim 1350^\circ\text{C}$ に保持する。

【0038】電気炉での熱処理前後の重量変化からシェルとする炭素質(フェノール樹脂の炭素化物)は、コアとする炭素質100重量部に対して16.5重量部相当である。こうして得られる複合炭素質は、平均粒子径 $13\mu\text{m}$ 、真密度 ρ (g/cm^3) 2.19、BET法による比表面積 (m^2/g) は52である。

【0039】該複合炭素質の粒子に、カルボキシメチルセルローズ0.8とスチレンーブタジエンゴムラテックス粒子2.0とからなる水溶液を同量加えて分散液とし、これを厚み $18\mu\text{m}$ の電解銅箔の両面に塗工し、乾燥し、圧縮プレスする。活物質及びバインダーとしてのカルボキシメチルセルローズ、スチレンーブタジエンゴ※50

※ムとの塗工量 (g/m^2) は片面当り104、膜厚は片面当り $92\mu\text{m}$ にする。

【0040】これらの正極を巾 39.75mm に、負極を巾 40.25mm にサイジングし、リードタブをつけた後に、厚み $34\mu\text{m}$ 、幅 44mm のポリエチレン製微多孔膜セパレーターを介して渦巻状に巻回し、この巻回物をステンレススチール製内径 17.0mm の缶に挿入し、負極リードタブを缶底に正極リードタブを正極端子にそれぞれ溶接した後、電解質溶液として LiBF_4 1.0モルのプロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/γ-ブチロラクトンの1:1:2(重量比)の3成分混合溶液5gを真空含浸し、高さ 50mm の円筒缶として封口する。

【0041】該電池は、0.7アンペアの定電流充電し、電圧が 4.20V に達した後、 4.20 定電圧下において充電を続け、合計5時間充電する。1時間後に 0.35 アンペアの定電流放電を 2.7V まで行う。途中の 3.0V での放電電気量も計測する。初回の充放電から電流効率、または初回の放電から平均電圧、利用率を求める。また、容量は放電電気量を巻回長から求めた正極、負極の活物質重量で除して求める。その結果を表1に示す。また、初回の放電電圧曲線を図1に示す。

【0042】(実施例2) 実施例1の複合炭素質90重量部に粉碎されたニードルコックス〔平均粒子が $10\mu\text{m}$ 、真密度 ρ (g/cm^3) が2.14、BET法による比表面積 (m^2/g) が7、炭素網面の積層厚み L_c (\AA) が52、面間隔 d_{002} (nm) が0.344〕10重量部を実施例1と同様に塗工する。塗工量 (g/m^2) は片面当り107、膜厚 (μm) は片面当り94にする。これを巾 40.25mm にサイジングして、実施例1と同様の電池を製作する。その結果を表1に示す。また、初回の放電電圧曲線を図1に示す。

【0043】(実施例3) 実施例1の複合炭素質50重量部に粉碎されたニードルコックス(実施例2と同一)50重量部を実施例1と同様に塗工する。塗工量 (g/m^2) は、片面当り115、膜厚 (μm) は片面当り101にする。これを巾 40.25mm にサイジングして実施例1と同様の電池を製作する。その結果を表1に示す。また、初回の放電電圧曲線を図1に示す。

【0044】(実施例4) 実施例1の複合炭素質30重

量部に粉碎されたニードルコークス（実施例2と同一）70重量部を実施例1と同様に塗工する。塗工量（ g/m^2 ）は片面当り123、膜厚（ μm ）は片面当り108にする。これを巾40.25mmにサイジングして実施例1と同様の電池を製作する。その結果を表1に示す。また、初回の放電電圧曲線を図1に示す。

【0045】（実施例5）実施例1のコアとする炭素質100重量部にフェノール樹脂45重量部をニーダーにて攪拌混合しながら約35分で140℃に到達させ、漸次昇温し、160℃に至るまで合計4時間で縮合・脱水・硬化を完了する。300メッシュの篩パス品を窒素ガスの流通下、電気炉にて漸次昇温し、6時間かけて1300℃とし、更に3時間1350℃～1400℃に保持する。電気炉での熱処理前後の重量変化からシェルとする炭素質（フェノール樹脂の炭化物）はコアとする炭素質100重量部に対して22.5重量部相当である。

【0046】こうして得られる複合炭素質を実施例1と同様に塗工する。塗工量（ g/m^2 ）は片面当り109、膜厚は片面当り96 μm にする。これを巾40.25mmにサイジングして実施例1と同様の電池を製作する。その結果を表1に示す。また、初回の放電電圧曲線を図1に示す。

【0047】（実施例6）実施例1のコアとする炭素質を平均粒子径12 μm 、真密度 ρ （ g/cm^3 ）が2.18、炭素網面の積層厚み L_c （Å）が300、面間隔 d_{002} （nm）が0.338、BET法による比表面積（ m^2/g ）が2の炭素質に代えて、実施例1と同様に複合炭素質を得る。

【0048】平均粒子径15 μm 、真密度 ρ （ g/cm^3 ）が2.12、BET法による比表面積（ m^2/g ）は10である。該複合炭素質を実施例1と同様に塗工する。塗工量（ g/m^2 ）は片面当り116、膜厚は片面当り102 μm にする。これを巾40.25mmにサイジングして実施例1と同様の電池を製作する。その結果を表1に示す。また、初回の放電電圧曲線を図1に示す。

【0049】（比較例1）粉碎されたニードルコークス〔平均粒子径が14 μm 、真密度 ρ （ g/cm^3 ）が2.14、BET法による比表面積（ m^2/g ）が7、炭素網面の積層厚み L_c （Å）が52、面間隔 d_{002} （nm）が0.344〕を炭素質材料として、これにカルボキシメチルセルロース0.8とスチレンーブタジエンゴムラテックス粒子2.0とからなる水溶液を同量加えて分散液とし、これを厚み18 μm の電解銅箔の

両面に塗工し、乾燥し、圧縮プレスする。塗工量（ g/m^2 ）は片面当り137、膜厚（ μm ）は片面当り121にする。更に、巾40.25mmにサイジングし、リードタブをつけた後に、実施例1と同一の正極、セパレーター、電解液、電池缶を使用して、実施例1と同様の電池を製作する。その結果を表1に示す。また、初回の放電電圧曲線を図1に示す。

【0050】（比較例2）実施例1のコアとする炭素質100重量部にフェノール樹脂5重量部をニーダーにて攪拌混合しながら約30分で160℃に到達させ、漸次昇温し、160℃に至るまで合計3時間で縮合・脱水・硬化を完了する。300メッシュ篩パス品を窒素ガスの流通下、電気炉にて漸次昇温し、5時間かけて1300℃とし、更に2時間1500℃に保持する。電気炉での熱処理前後の重量変化からシェルとする炭素質（フェノール樹脂の炭化物）はコアとする炭素質100重量部に対して2.0重量部相当である。

【0051】こうして得られる複合炭素質を実施例1と同様に塗工する。塗工量（ g/m^2 ）は片面当り95、膜厚（ μm ）は片面当り84にする。更に、巾40.25mmにサイジングして実施例1と同様の電池を製作する。その結果を表1に示す。また、初回の放電電圧曲線を図1に示す。初回の容量は大きい、充放電サイクルを繰り返すと、容量が大きく低下する。また、500回でも電流効率は100%とならない。

【0052】（比較例3）実施例1のコアとする炭素質100重量部にフェノール樹脂60重量部をニーダーにて攪拌混合しながら約40分で150℃に到達させ、漸次昇温し、160℃に至るまで合計5時間で縮合・脱水・硬化を完了する。300メッシュ篩パス品を窒素ガスの流通下、電気炉にて漸次昇温し、6時間かけて1300℃とし、更に3時間1350℃～1400℃に保持する。電気炉での熱処理前後の重量変化からシェルとする炭素質（フェノール樹脂の炭化物）はコアとする炭素質100重量部に対して37重量部相当である。

【0053】こうして得られる複合炭素質を実施例1と同様に塗工する。塗工量（ g/m^2 ）は片面当り114、膜厚（ μm ）は片面当り100にする。これを巾40.25mmにサイジングして実施例1と同様の電池を製作する。その結果を表1に示す。また、初回の放電電圧曲線を図1に示す。

【0054】

【表1】

	複合炭素質										表面積
	コアーの炭素質					シメン質重量部の割合	真密度	平均粒子径	表面積		
	密度	Lc	d ₀₀₂	平均粒子径	表面積						
容量 (Wh/kg)	充放電の保持率 (%)	総電圧の平均値 (V)	電流効率 (%)	利用率 (%)	複合炭素質の重量部	炭素質の重量部	表面積	平均粒子径	真密度	表面積	
3.0V 以下	2.7V 以下	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	
259	265	83	68	100	80	100	13	10	0.335	16.5 (7.5% 樹脂30)	
273	281	86	77	100	78	90	"	"	"	"	
269	281	86	82	100	73	50	"	"	"	"	
254	273	86	83	100	68	30	"	"	"	"	
262	268	85	70	100	78	100	"	"	"	22.5 (7.5% 樹脂45)	
261	269	86	74	100	72	100	2	12	0.338	16.5 (7.5% 樹脂30)	
228	251	86	83	100	61	0	7	10	0.344	0	
302	308	52	86	98	88	100	13	10	0.335	2.0 (7.5% 樹脂5)	
249	255	75	65	98	80	100	"	"	"	37 (7.5% 樹脂60)	

【0055】

【発明の効果】本発明により、充放電サイクルによる容量保持率が高く、かつ放電末期（3.0V付近）に残量表示が可能な放電電圧の傾斜を有した高容量非水系二次*

*電池を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例に従って製造された非水系二次電池缶の初回の放電電圧曲線を示すグラフである。

【図1】

